

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
PATENT KOKAI [LAID-OPEN] PUBLICATION (A)
PATET KOKAI NO. SHO 64[1989]-86101

| Int. Cl. ⁴ | ID Codes | Sequence Nos. for Office Use |
|-----------------------|----------|------------------------------|
| G 02 B 1/10 | | A-8106-2H |
| C 08 J 7/04 | | M-7446-4F |
| 7/06 | | Z-7446-4F |

Patent Application No. : Sho 63[1988]-137971

Patent Application Date: March 30, 1989

No. of Inventions : 1 (Total 7 pages in Japanese original)

Examination Request : Not requested

Priority Right Declaration No. : Sho 62[1987]-June 18

Priority Right Declaration Country: Japan (JP)

Priority Patent Application No. : Sho 62[1987]-151993

TITLE OF THE INVENTION: PRODUCTION METHOD OF ANTI-REFLECTIVE GOODS (Hanshaboshi buppin no seizohoho)

Inventor(s) and address(es): Kaoru MORI
c/o Toray Kabushiki Kaisha
[Japanese Company or Corporation]
Shiba Business Office,
1-1, 1-chome, Sonoyama,
Otsu-shi, Shiga-ken

Takashi TANIGUCHI
same as the above

Applicant(s) and address(es): Toray Kabushiki Kaisha
2-1, 2-chome, Muromachi,
Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo

Amendments: There are no amendments to this patent.

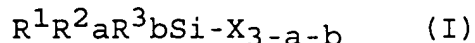
[note: All names, addresses, company names, and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified with numeral prefix or general form of plurality suffix. translator's note]

SPECIFICATION

TITLE OF THE INVENTION: Production method of anti-reflective goods

CLAIMS

(1) A production method of anti-reflective goods has characteristics as such that at the least one layer of anti-reflective film of which most outer surface film comprises mainly silicon dioxide is arranged on a surface of a substrate, and that surface is subjected to a treatment in an environment with presence of compounds including organic silicon substituents shown with following general formula (I):



(In above formula, R^1 , R^2 , and R^3 each shows one type selected among hydrogen, alkyl group, alkylhalide group, allyl group, aryl group, or aryl halide group; and a, b each shows 0 or 1, X shows hydrolyzable substituents.)

DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

[Fields of industrial application]

This invention relates to a production method of anti-reflective goods showing excellent stain resistance, scratch resistance, or processing resistance.

[Prior art]

A method that forms a cover film on a substrate through a vacuum vapor deposition method and the like of substance of which refractive index varies from that of the substrate has been generally conducted for purpose of attaining an anti-reflection property. It is known in this case that it is important to select the thickness of a material that is used to cover a substrate in order to gain the best enhancement on anti-reflection effect. As this type of anti-reflection film, materials used for a cover film forming mainly comprise inorganic oxides or inorganic halides; and in the case of plastic substrate, silicon dioxide has been used as its surface layer film.

In addition, according to the Japanese Patent Applications Kokai Sho 59[1984]-49501, and Kokai Sho 59[1984]-50401 disclosures, method of forming an anti-reflective film comprising several layers through use of liquid composition is disclosed. According to this method, it requires inclusion of at the least 30 weight % of inorganic represented with silica fine particles and the like in the top surface layer film.

[Subjects solved by this invention]

However, according to the method of vapor deposition, while showing a substantially high surface high degree [note: although the original document states high degree, may be a misprint of hardness, translator's note], it shows a defect that when water droplets become adhered and are dried in that state, inorganics which are included in the water droplets become adhered to the surface as residual encrustation which are difficult to remove. In addition, when a scattered water is adhered, it expands greatly presenting a problem point of causing a distorted vision of goods that occupies a large area in the case of eye glass lens and the like.

In addition, the method disclosed in the Japanese Patent Application Kokai Sho 59[1984]-49501 shows poor sliding on a surface causing easy scratches through friction with cloth and the like.

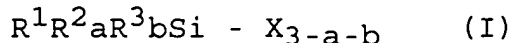
Furthermore, various surface treatment agents are proposed with purpose of improving these problem points, and although they are commercialized, all of them are found to merely temporarily provide such function as they are dissolved in water or various solvents; and are known to lack lasting effect showing poor durability.

This invention aims to solve above-explained defects of prior arts, and offers a production method of anti-reflective goods with easy removal of inorganic on its surface and show water repelling property as well as friction resistance.

[Measures used to solve the subjects]

This invention attains above-explained purposes through a constitution explained below.

" A production method of anti-reflective goods has characteristics as such that at the least one layer of anti-reflective layer of which most outer surface film mainly comprises silicon dioxide is arranged on a surface of a substrate, and that surface is subjected to a treatment in an environment with presence of compounds including organic silicon substituents shown with a general formula (I)."



[In above formula, R^1 , R^2 , and R^3 each shows one type selected among hydrogen, alkyl group, alkyl halide group, allyl group, aryl group, aryl halide group; and a and b show 0 or 1. X shows hydrolyzable substituents.]

The anti-reflective film referred to at this time is at the least of 1 layer, that is to say, of either single layer or multiple layers; and its most outer surface layer film comprises mainly silicon dioxide; and the substance that forms lower layers from said most outer surface layer film comprise mainly various inorganic including silicon dioxide. The constitution of the film should be determined in an experimental manner in accordance with required performance, for instance, heat resistant, anti-reflection property, color of reflected light, durability, or surface hardness and the like.

As for the methods which may be used to convert to covert films of these anti-reflective films, various PVD methods (Physical Vapor Deposition methods) represented with vacuum vapor deposition method, ion plating method, or sputtering method and the like.

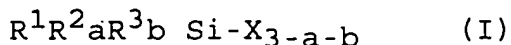
As for the inorganic suited for said PVD method, besides SiO_2 , inorganic oxides such as Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , SiO , TiO , Ti_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , MgO , or CeO_2 and the like may be used suitably.

The most outer surface layer film of said anti-reflective film that is formed by above-explained PVD methods must be mainly of silicon dioxide; and it is necessary that is included at the least 50 weight %. That is to say, when silicon dioxide happens to be less than 50 weight %, not only sufficient surface hardness cannot be attained, but also durability of these performance are not displayed prominently.

In addition, although a film thickness of said most outer surface layer film must be determined according to required performance other than anti-reflection effect, for the purpose of displaying the maximum anti-reflection effect, it is recommended to set the optical film thickness of surface layer film to $1/4$ of light wavelength, or uneven magnification of that [light wavelength] from the standpoint of minimum index of reflection, that is to say, providing the maximum transmissivity.

On the one hand, lower layer parts of said most outer surface layer film are not particularly restricted. That is to say, although surface layer film may be formed as a cover film directly on a substrate, in order to attain further prominent anti-reflection effect, it is more effective to cover a substrate with a multiple layer cover film that at the least include a cover film showing higher index of refractivity than that of the most outer surface layer film. Several proposals on the selection of film thickness and refractive index of anti-reflective film comprising several layers. (make reference to Optical Technology Contact Vol. 9, No. 8, 17-23, (1971)).

This invention is designed to treat a goods having at the least one layer of anti-reflective film of which most outer surface layer film comprises mainly silicon dioxide to a treatment in an environment with presence of organic silicon compounds including substituents shown with following general formula (I):



[However, in above formula, R^1 , R^2 , and R^3 each shows one type selected among hydrogen, alkyl group, alkyl halide group, allyl group, aryl group, or aryl halide group; and a and b show 0 or 1; and X shows hydrolyzable substituents.]

It is all right when each R^1 , R^2 , and R^3 shown in the general formula (I) are of the same or varied type.

Concrete representative examples of organic silicon substituents shown with $R^1R^2aR^3b \text{ Si-}$ in the general formula (I) include following compounds: trimethyl silyl, dimethyl silyl, methyl phenyl silyl, vinyl dimethyl silyl, ethyl dimethyl silyl, diethyl methyl silyl, triethyl silyl, allyl dimethyl silyl, 3-aminopropyl dimethyl silyl, 3-amino propyl diethyl silyl, 3-amino propyl ethyl methyl silyl, p-biphenyl dimethyl silyl, bis(p-biphenyl)methyl silyl, bis(p-biphenyl)phenyl silyl, p-biphenyl diphenyl silyl, bromo methyl dimethyl silyl, triphenyl silyl, bis(chloro methyl)methyl silyl, chloromethyl dimethyl silyl, gamma-chloro propyl dimethyl silyl, iodo methyl dimethyl silyl, fluoro methyl dimethyl silyl, gamma-(3,3,3-trifluoro)propyl dimethyl silyl, gamma-perfluoro alkyl propyl dimethyl silyl, n-propyl dimethyl silyl, i-propyl dimethyl silyl, n-butyl dimethyl silyl, sec-butyl dimethyl silyl, t-butyl dimethyl silyl, t-butyl diphenyl silyl, 1-chloro ethyl dimethyl silyl, 2-chloro ethyl dimethyl silyl, cyclohexyl dimethyl silyl, benzyl dimethyl silyl, n-octyl dimethyl silyl, phenyl dimethyl silyl, diphenyl methyl silyl, diphenyl vinyl silyl, di-n-propyl methyl silyl, tri-n-propyl silyl, gamma-methacryloxy propyl dimethyl silyl, gamma-glycydoxy propyl dimethyl silyl, beta-cyano ethyl dimethyl silyl, gamma-mercapto propyl dimethyl silyl, beta-(3,4-epoxy cylcohexyl)ethyl dimethyl silyl, gamma-fluoro propyl dimethyl silyl, or gamma-(3,3-difluoro)propyl dimethyl silyl and the like.

In particular, organic silicon substituents such as trimethyl silyl, dimethyl silyl, gamma-(3,3,3-trifluoro)propyl dimethyl silyl, or phenyl dimethyl silyl and the like showing a large level of water marking [stains] in addition to excellent stain resistance.

As for the substituents shown with X in the general formula (I), following concrete examples may be mentioned: halogen groups such as chlor or brom and the like; alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, or beta-chloro ethoxy and the like; alkoxy alkoxy groups such as ethoxy methoxy, or methoxy methoxy and the like; carboxy groups such as acetoxy, trifluoro acetoxy, or benzoate and the like; amino groups such as amino, dimethyl amino, diethyl amino, ethyl amino, allyl amino, anilino, or n-butyl amino and the like; ring-form amino or imino groups such as imidazolyl, piperidyl, 1,2,4-triazolyl, 1,2,3-triazolyl, pyrrole, or pyrrolidinyl and the like; amide groups such as acetoamide and the like; silanole group; allyloxy groups such as vinyloxy, or allyloxy and the like; aryloxy groups such as trichloro phenoxy, or nitrophenoxy and the like; ketoxyme groups such as dimethyl ketoxyme, or methyl ethyl ketoxyme and the like; carbamate groups such as N-methyl carbamate, or N-(3-chlorophenyl) carbamate and the like; dialkyl aminoxy groups such as dimethyl aminoxy, or dimethyl aminoxy and the like; aralkyloxy groups such as benzyloxy or phenethyloxy and the like; heterocyclic alkoxy group such as furfuryloxy and the like; cycloalkyloxy group such as cyclohexyloxy and the like; methyl vinyloxy group; and urea groups such as urea, or diphenyl urea and the like. Furthermore, when X is amino group, amide group, or dioxyme group of one type of oxyme, di or trialkoxy group, or urea group, no problems should occur when compounds happen to contain at least 2 organic silicon substituents shown as $R^1R^2aR^3bSi-$ in the general formula (I) in one molecule.

As for the organic silicon compounds explained above, use of such that shows boiling point ranging from 50°C to 250°C boiling point is recommended from the standpoint of uniformization of treatment and easy handling. In particular, silazane compounds, or acetoamide compounds, or lower alkoxy compounds may be used preferably.

Not only one type or more than two types of above-explained organic silicon compounds may be jointly used; and in addition, it is possible to use more than two types to be treated in a step-like manner.

As for the treatment in an environment that includes said organic silicon substituents containing compounds referred to in this invention, it refers to, more concretely, an immersion in said organic silicon substituent group containing compounds or their exposure to their vapor. Although treatment time, or treatment temperature and the like should be determined according to purposes and substrate, treatment time may be generally 1 minute to 20 hours, and treatment temperature may be generally within a range of 10°C to 100°C.

In addition, as for the organic silicon substituent containing compounds explained above, it presents absolutely no problems when they are diluted in solvents such as water, alcohol, ketone, ester, ether, or hydrocarbon halide and the like as needed, or acid or alkali is added with purpose of promoting hydrolysis. In particular, use of such that is diluted with fluorine containing organic compound is recommended from the standpoint of safety and volatility. In addition, use of solvents such as alcohol or ketone and the like is recommended for aroma generation.

Index of surface reflection of the anti-reflective goods treated with organic silicon substituent containing compound of this invention is preferable when it is at most 3%, and static contact angle against water is at least 60° from the standpoint of practical application. At this time, index of surface reflection refers to index of reflection of all beams on a cover film formed plane; and when each anti-reflective film and cover film are formed on both planes of optical goods, it is defined as reflective index on both planes. When index of surface reflection of optical goods after cover film forming happens to exceed 3%, anti-reflection effect remains insufficient. When optical goods happens to be transparent and colorless, its index of surface reflection on that plane may be stated as the half of the value arrived at by subtracting total beam transmissivity of optical goods from 100%.

That is to say, when index of surface reflection happens to exceed 3%, it forms reflection image that is often referred to as a ghost or a flare in the case of eye glass lens to tend to cause unpleasant sensation. In addition, in the case of looking glass or CRT filter, it presents a problem of not clearly recognized content or display characters due to the light reflected on the plane.

In addition, although it is preferable when static contact angle against water is at least 60° in the case of said anti-reflective goods, the term static contact angle against water that is referred to at this time indicates liquid drop method that is conducted by forming a water droplet with at most 2 mm diameter on an optical goods and measures its contact angle of that time. When static contact angle happens to be under 60° , not only sufficient water repelling property is not displayed but also it is difficult to remove stains.

As for the substrate of this invention, although any types may be used, use of following substrate is recommended from the standpoint of optical characteristics such as transparency, refractive index, or dispersion and the like, and in addition, various physical properties such as impact resistance, heat resistance, or durability: plastics, in particular, polymethyl methacrylate and its copolymers; polycarbonate, diethylene glycol bisallyl carbonate (CR-39); di(meth)acrylate polymer and its copolymers of (bromine converted)bisphenol A; polymers or copolymers of urethane modified monomers of mono(meth)acrylate of (bromine converted)bisphenol A; polyester, in particular, polyethylene terephthalate and unsaturated polyester; acrylonitrile-styrene copolymer, vinyl chloride, polyurethane, or epoxy resin and the like.

In addition, according to this invention, it is recommended to form a cover film of hard coat and the like between said substrate and anti-reflective film. It is possible to improve various physical properties such as adhesion, hardness, chemical resistance, durability, or dye property through said cover film. For purpose of hardness improvement, use of various materials known as cover film that provides high surface hardness on plastic may be used (make reference to the Japanese Patent Applications Kokoku Sho 50[1975]-28092, Kokoku Sho 50[1975]-28446, and Kokoku Sho 50[1975]-39449). Furthermore, acryl group crosslinked goods given from (meth)acrylic acid and pentaerithritol may be also used.

As for the treatment using this invention's organic silicon substituent group containing compounds, it is preferable when a surface of to-be treated anti-reflective film is cleaned; and during such cleaning, removal of stains through surfactants, or degrease by organic solvents, or vapor wash with Freon may be used. In addition, various pre-treatments are considered as effective from the standpoint of improvement on close adhesion or durability; and particularly preferred methods include a activated gas treatment or a chemical treatment through acid or alkali and the like.

The anti-reflective goods given by this invention generally shows such beneficial points as water repelling property with easy removal of stains as well as water droplets from anti-reflective films, and no water markings; and in addition to these performance, it shows durability against friction, it is suited for not only optical lens such as spectacle lens, camera lens, or bifocal lens, but also various displays in particular, CRT display, and its front panel sheet.

[Examples]

This invention is further explained in detail below with examples; however, it should not be restricted with these examples.

Furthermore, the term parts in the examples show parts by weight.

EXAMPLES 1,2, COMPARATIVE EXAMPLE 1

(1) Preparation of coating material

128.7 parts of gamma-glycydoxy propyl methyl diethoxy silane was placed in a beaker, and while liquid temperature was held at 10°C, 0.05 normal hydrochloric acid aqueous solution 18.7 parts was dropped little by little to conduct a hydrolysis. After dropping was completed, 69.3 parts of gamma-chloro propyl trimethoxy silane was added; and while this was cooled at 10°C, 0.01 normal hydrochloric acid aqueous solution 18.9 parts was dropped little by little to give a hydrolyzed product of silane. After dropping was completed, 451.6 parts of methanol dispersed silica sol (solids portion 30%), 34.4 parts of diethylene glycol dimethyl ether, 263.8 parts of methyl alcohol, 1.5 parts of silicone group surfactant, and 13.5 parts of acetyl acetone aluminium salt were added; and it was thoroughly stirred and mixed to give a coating material.

(2) Preparation of coating lens

A lens made of diethylene glycol bisallyl carbonate polymer (CR-39) was immersed first in an aqueous solution of caustic soda, and then, it was thoroughly rinsed with water; and above-explained coating composition (1) was dip coated on both planes of that lens under 10 cm/min pull up speed, and then, this was heat dried for 4 hours at 90°C to give a coating lens.

(3) Preparation of anti-reflective film

On the coating lens given by above-explained process (2), inorganic substance ($\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$), Ta_2O_5 , SiO_2 were applied on both planes of the lens to form a multiple layer cover through vacuum vapor deposition method in the sequence as explained above by setting the optical film thickness as

$$\lambda/4 \text{ (} \lambda \text{ shows 540 nm) /}$$

Reflection interference color on given anti-reflective plastic mold goods was green, and total beam transmissivity was 98.12%.

(4) Treatment with organic silicon compound

The lens having anti-reflective film given in previous process (3) was hung in a container having hexamethyl disilazane at its bottom part to expose this to vapor of hexamethyl disilazane for 16 hours to carry out treatment with organic silicon compound (example 1). In addition, it was immersed in solution at the bottom part for 10 minutes to carry out treatment with organic silicon compound (example 2).

(5) Evaluation of performance

Performance of given optical goods was conducted by testing in the matter explained below. Furthermore, testing was conducted on the one that was not treated with organic silicon compound as a comparative example. Results are shown in the Table 1.

(A) Static contact angle against water

Contact angle gauge (CA-D model made by Kyowa Kaimen Kagaku K.K.) was used, and a water droplet with 1.5 mm diameter was formed on a needle tip at room temperature, and this was contacted with top part of convex (凸) plane of a lens to form a liquid droplet. Angle formed between liquid droplet and plane at this time was measured to identify this as static contact angle.

(B) Exterior appearance

Reflection interference color and its uniformity, and cloudiness were observed with naked eyes.

(C) Anti-reflective property

Total beam transmissivity (Ti) was measured to seek surface reflection index on one plane through formula shown below to evaluate anti-reflective property.

$$\text{anti-reflective property (surface reflection index)} = \frac{(100 - Ti)}{2}$$

(D) Anti-staining property test

5 ml tap water was dropped on a concave (凹) plane of a lens, and after this was left undisturbed for 48 hours at room temperature atmosphere, it was wiped with a cloth to judge as good when encrustation [slime] could be removed; and as no good when could not be removed.

(E) Friction resistance test

After rubbing a lens surface with a cloth soaked with artificial perspiration under 500 g load, static contact angle against water as explained in said (B) was measured to conduct durability test against friction.

EXAMPLE 3

(1) Preparation of coating material

5.9 parts of gamma-glycydoxy propyl methyl diethoxy silane, and 25.1 parts of gamma-glycydoxy propyl trimethoxy silane were placed on a beaker; and while liquid temperature was held at 10°C, 16.8 parts of 0.05 normal hydrochloric acid aqueous solution was dropped little by little to conduct as hydrolysis. After dropping was completed, 236.8 parts of methanol dispersed silica sol (solids 30%), 131.4 parts of methanol, 1.8 parts of silicon group surfactant, and 4.3 parts of acetyl acetone aluminium salt were added to this solution, and was thoroughly stirred and mixed to give a coating material.

(2) Preparation of coating lens

A lens made of diethylene glycol bis allyl carbonate polymer (CR-39) was first immersed in caustic soda aqueous solution, and then, it was rinsed thoroughly with water; and both planes of this lens were immersion coated with coating composition prepared in above-explained (1) at 10 cm/min pull out speed; and then, it was dried for 4 hours at 90°C to give a coating lens.

(3) Preparation of anti-reflective film

On the coating lens given in above-explained (2), inorganic substance of (ZrO₂/TiO₃), Ta₂O₅, SiO₂ were formed as multiple layers of cover on both planes of the lens in the sequence as explained above by setting each optical film thickness as $\lambda/4$ (λ 540 nm).

The reflection interference color of given anti-reflective plastic mold goods was green, and total beam transmissivity was 98.12%.

(4) Treatment with organic silicon compound

The lens having anti-reflective film given in said (3) was hung in a container containing a solution of 50 parts of methyl isobutyl ketone and 50 parts of hexamethyl disilazane at its bottom part to expose to vapor of methyl isobutyl ketone and hexamethyl disilazane for 30 minutes to carry out a treatment with organic compound.

(5) Evaluation of performance

Given optical goods was tested in the same manner as explained in the example 1. Results are shown in the Table 1.

EXAMPLE 4

According to the treatment with organic silicon compound described in the example 1, the treatment was carried out in the same manner as explained in the example 1 by changing said organic silicon compound to cyclic silazane having a structure of [R₂SiNH]_n (50wt. % of n=3, 50 wt.% of n=4, and R=CH₃). Results are shown in the Table 1.

Table 1
example

| | | results of tests | | | |
|------------------------|------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------------|
| | contact angle | exterior appearance | anti-reflection property | anti-stain property | anti- friction property |
| examples: | | | | | |
| 1 | 97 | good | 1.00 | o | 90 |
| 2 | 80 | good | 1.00 | o | 72 |
| 3 | 95 | good | 1.00 | o | 71 |
| 4 | 90 | good | 1.00 | o | 85 |
| comparative example | | | | | |
| 1 | 19 | good | 0.94 | x | - |

[Effects of this invention]

According to this invention, it is possible to offer a production method of anti-reflective goods showing following effects:

(1) It is possible to easily remove adhered water encrustation [slime] even when it is dried.

(2) It is possible to easily shake off rain drops and the like due to its water repelling property.

(3) It shows good durability against friction; and may be used for eye glass lens.

(4) Due to a simple method, treatment may be done in short hours to allow such treatment at store front and the like.

Translation requested by: Mary M. Hurlocker, OIPC
Translation by: Mie N. Arntson, 512-331-7167

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-86101

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月30日

G 02 B 1/10
C 08 J 7/04
7/06

A-8106-2H

M-7446-4F

Z-7446-4F 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 反射防止物品の製造方法

⑮ 特 願 昭63-137971

⑯ 出 願 昭63(1988)6月3日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)6月18日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-151993

⑳ 発 明 者 森 薫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 発 明 者 谷 口 孝 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉒ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

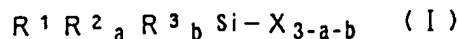
明細書

1. 発明の名称

反射防止物品の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基材の表面に、最外表層膜が主として二酸化ケイ素からなる、少なくとも1層の反射防止膜を設け、ついで、その表面を、下記一般式(I)で示される有機ケイ素置換基を含む化合物が存在する環境下で処理することを特徴とする反射防止物品の製造方法。



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、各々水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ハロゲン化アリール基から選ばれる1種であり、 a 、 b はそれぞれ0または1である。 X は、加水分解可能な置換基である。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐汚染性、耐腐蝕性、耐加工性などに優れた反射防止物品の製造方法に関するもので

ある。

〔従来の技術〕

従来より反射防止のために、屈折率が基材と異なる物質を、真空蒸着法などにより基材上に被膜形成させる方法が行われてきた。この場合反射防止効果をもっとも高からしめるためには、基材を被覆する物質の厚みの選択が重要であることが知られている。このような反射防止膜は、被膜形成材料が主として無機酸化物あるいは無機ハロゲン化物であり、プラスチック基材においてはその表層膜は、二酸化ケイ素が使用されている。

また、特開昭59-49501号公報、特開昭59-50401号公報には、複層からなる反射防止膜を液状組成物を用いて形成せしめる方法について記載されている。この方法においては、最表層膜中に、シリカ微粒子などに代表される無機物を30重量%以上含まれることが必要である。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、蒸着による方法では、本質的には高い表面高度を有する反面、水滴が付着し、そ

のまま乾燥した場合、水滴中に含まれる無機物が残滓となって表面にこびり付きとれなくなるという欠点を有している。また、水に対する濡れ性が大きいために雨滴、水の飛沫が付着すると大きく拡がり、眼鏡レンズなどにおいては大面積にわたって物体がゆがんで見えるなどの問題点があった。

また、特開昭59-49501号公報などの方法は、表面のすべりが悪く、布などの摩擦によって傷がつき易いなどの問題を有している。

また、これらの問題点を改良する目的で各種の表面処理剤が提案され、市販されているが、いずれも水や各種の溶剤によって溶解するために一時的に機能を付与するものであり、永続性がなく耐久性に乏しいものであった。

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、表面についた無機物などが除去しやすく、かつ撥水性、耐摩耗性を有する反射防止物品の製造方法を提供することを目的とする。
[課題を解決するための手段]

本発明は、上記目的を達成するために下記の構

- 3 -

どによって実験的に定められるべきものである。

これらの反射防止膜の被膜化方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などに代表される各種のPVD法(Physical Vapor Deposition法)がある。

前記PVD法に適した無機物としては、 SiO_2 以外に、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 SiO 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 HgO 、 CeO_2 などの無機酸化物が好ましく適用される。

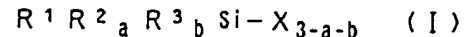
以上のPVD法によって形成される前記反射防止膜の最外表層膜は、主として二酸化ケイ素であることが必要であり、50重量%以上含有されていることが必要である。すなわち、二酸化ケイ素が50重量%未満であると、十分な表面硬度が得られないばかりか、本発明の目的である耐汚染性、耐腐蝕性の向上、さらにはこれらの性能の耐久性が顕著に現われない。

また、最外表層膜の膜厚は、反射防止効果以外の要求性能によってそれぞれ決められるべきものであるが、とくに反射防止効果を最大限に発揮さ

- 5 -

成を有する。

「基材の表面に、最外表層膜が主として二酸化ケイ素からなる、少なくとも1層の反射防止膜を設け、ついで、その表面を、下記一般式(I)で示される有機ケイ素置換基を含む化合物が存在する環境下で処理することの特徴とする反射防止物品の製造方法。



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、各々水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ハロゲン化アリール基から選ばれる1種であり、 a 、 b はそれぞれ0または1である。 X は、加水分解可能な置換基である。)

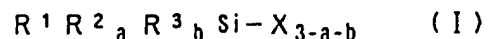
ここで、反射防止膜としては、少なくとも1層、すなわち単層または多層からなるものであり、その最外表層膜が主として二酸化ケイ素からなり、最外表層膜より下層を形成する物質としては、二酸化ケイ素を含めた各種無機物を主成分としてなる。その膜構成は、要求される性能、例えば耐熱性、反射防止性、反射光色、耐久性、表面硬度な

- 4 -

せる目的には表層膜の光学的膜厚を対象とする光波長の λ ないしは、その奇数倍に選択することが極小の反射率すなわち極大の透過率を与えるという点から好ましい。

一方、前記最外表層膜の下層部については特に限定されない。すなわち、表層膜を直接基材上に被膜形成させることも可能であるが、反射防止効果をより顕著なものとするためには、基材上に最外表層膜より屈折率の高い被膜を少なくとも1層含む、多層被膜を被覆することが有効である。これら複層の反射防止膜の膜厚および屈折率の選択に関してもいくつか提案がなされている。(光学技術コンタクトVol.9, No.8, 17~23, (1971))。

本発明は、最外表層膜が主として二酸化ケイ素からなる、少なくとも一層の反射防止膜を有する物品を下記一般式(I)で示される置換基を含む有機ケイ素化合物が存在する環境下で処理するものである。



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、各々水素、アル

- 6 -

キル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリアル基、ハロゲン化アリアル基から選ばれる1種であり、a、bはそれぞれ0または1である。Xは、加水分解可能な置換基である。)

一般式(Ⅰ)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ同種であっても、異種であってもよい。

かかる、一般式(Ⅰ)中の $R^1 R^2 a R^3 b Si$ で示される有機ケイ素置換基の具体的な代表例としては、トリメチルシリル、ジメチルシリル、メチルフェニルシリル、ビニルジメチルシリル、エチルジメチルシリル、ジエチルメチルシリル、トリエチルシリル、アリルジメチルシリル、3-アミノプロピルジメチルシリル、3-アミノプロピルジエチルシリル、3-アミノプロピルエチルメチルシリル、p-ピフェニルジメチルシリル、ビス(p-ピフェニル)メチルシリル、ビス(p-ピフェニル)フェニルシリル、p-ピフェニルジフェニルシリル、プロモメチルジメチルシリル、トリフェニルシリル、ビス(クロロメチル)メチルシリル、クロロメチルジメチルシリル、γ-クロロプロピルジメ

- 7 -

とくに、水焼け防止性効果が大きい、さらには、防汚性に優れているなどの点から、トリメチルシリル、ジメチルシリル、γ-(3,3,3-トリフロロ)プロピルジメチルシリル、フェニルジメチルシリルなどの、有機ケイ素置換基が好ましく使用される。

一般式(Ⅰ)中、Xで示される置換基としては、クロル、ブロムなどのハロゲン基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、β-クロロエトキシなどのアルコキシ基、エトキシメトキシ、メトキシメトキシなどのアルコキシアルコキシ基、アセトキシ、トリフロロアセトキシ、ベンゾエートなどのカルボキシ基、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルアミノ、アリルアミノ、アニリノ、n-ブチルアミノなどのアミノ基、イミダゾリル、ピペリジル、1,2,4-トリアゾリル、1,2,3-トリアゾリル、ピロール、ピロリジニルなどの環状アミノ基または、イミノ基、アセトアミドなどのアミド基、シラノール基、ビニロキシ、アリルオキシなどのアリロキシ基、フェノキシ、トリクロロフ

- 9 -

チルシリル、ヨードメチルジメチルシリル、フロロメチルジメチルシリル、γ-(3,3,3-トリフロロ)プロピルジメチルシリル、γ-パーフロロアルキルプロピルジメチルシリル、n-プロピルジメチルシリル、i-プロピルジメチルシリル、n-ブチルジメチルシリル、sec-ブチルジメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、t-ブチルジフェニルシリル、1-クロロエチルジメチルシリル、2-クロロエチルジメチルシリル、シクロヘキシルジメチルシリル、ベンジルジメチルシリル、n-オクチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル、ジフェニルメチルシリル、ジフェニルビニルシリル、ジ-n-プロピルメチルシリル、トリ-n-プロピルシリル、γ-メタクリロキシプロピルジメチルシリル、γ-グリシドキシプロピルジメチルシリル、β-シアノエチルジメチルシリル、γ-メルカプトプロピルジメチルシリル、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルシリル、γ-フロロプロピルジメチルシリル、γ-(3,3-ジフロロ)プロピルジメチルシリルなどが挙げられる。

- 8 -

エノキシ、ニトロフェノキシなどのアリーロキシ基、ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシムなどのケトオキシム基、N-メチルカルバメート、N-(3-クロロフェニル)カルバメートなどのカルバメート基、ジメチルアミノキシ、ジエチルアミノキシなどのジアルキルアミノキシ基、ベンジロキシ、フェネチロキシなどのアラルキロキシ基、フルフリロキシなどのヘテロサイクルアルコキシ基、シクロヘキシロキシなどのシクロアルコキシ基、メチルビニロキシ基、ウレア、ジフェニルウレアなどのウレア基などがその具体例として挙げられる。なお、Xが、アミノ基、アミド基、オキシムの一種であるジオキシム基、ジあるいはトリアルコキシ基、ウレア基などにおいては、一般式(Ⅰ)中の $R^1 R^2 a R^3 b Si$ で示される有機ケイ素置換基が一分子内に2個以上含まれた化合物であっても何ら問題はない。

以上の有機ケイ素化合物は、処理の均一化、取り扱い易さなどの点から沸点が50℃から250℃のものが好ましく使用される。とくに処理後の

- 10 -

操作が簡単で、比較的臭気が少ないことからシラザン化合物、中でもジシラザン化合物、あるいは、アセトアミド化合物、低級アルコキシ化合物がより好ましく適用される。

かかる有機ケイ素化合物は、一種のみならず、二種以上を併用することも可能であるし、二種以上を用いて段階的に処理することも可能である。

本発明における前記有機ケイ素置換基含有化合物を含む環境下での処理とは、具体的には、前記有機ケイ素置換基含有化合物中への浸漬あるいはそれらの蒸気中への暴露などである。処理時間、処理温度などは目的および基材に応じて決められるべきであるが、通常処理時間は、1分から20時間、処理温度は、10℃から100℃の範囲で行われる。

また、前記有機ケイ素置換基含有化合物は、必要に応じて水、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素などの溶剤で希釈されていてもよいし、加水分解を促進する目的で酸、アルカリなどが添加されていても何ら問題は

- 11 -

また、ルッキンググラス、CRT用フィルターなどでは、面上の反射した光のために内容物、表示文字などが判然としないという問題が生ずる。

また、前記反射防止物品においては水に対する静止接触角が60度以上であることが好ましいが、ここで水に対する静止接触角とは直径2ミリ以下の水滴を光学物品上に形成させ、その時の接触角を測定するところの液滴法である。静止接触角が、60度未満であると十分な撥水性を有しないばかりか、汚れも除きにくい。

本発明における基材は、いかなるものでも良いが、透明性、屈折率、分散などの光学特性、さらには耐衝撃性、耐熱性、耐久性などの諸物性からみて、プラスチック、とくにポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)、(臭素化)ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート重合体およびその共重合体、(臭素化)ビスフェノールAのモノ(メタ)アクリレートのウレタン変性モノマーの重合体お

- 13 -

ない。とくに安全性、揮発性などの点からフッ素含有有機化合物で希釈したものが好ましく用いられる。また、芳香を発生しめるためにアルコール、ケトンなどの溶剤も好ましく使用される。

本発明における有機ケイ素置換基含有化合物で処理された反射防止物品の表面反射率は、3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることが実用面から好ましい。ここで、表面反射率とは被膜形成面での全光線における反射率のことであり、光学物品の両面にそれぞれ反射防止膜および被膜が形成されている場合には、その両面での反射率と定義されるものである。被膜形成後の光学物品の表面反射率が3%を越える場合には、反射防止効果が十分ではない。光学物品が無色透明な場合には100%から光学物品の全光線透過率を引いた値の半分がその面の表面反射率とも言うことができる。

すなわち、表面反射率が3%を越える場合には、眼鏡用レンズではゴースト、フレアなどと呼ばれる反射像を生じて目に不快感を与える場合がある。

- 12 -

およびその共重合体、ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレート、および不飽和ポリエステル、アクリロニトリルスチレン共重合体、塩化ビニル、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが好ましい。

さらに本発明においては、かかる基材と反射防止膜との間にハードコートなどの被膜を形成することも好ましい。被膜によって付着性、硬度、耐薬品性、耐久性、染色性などの諸物性を向上させることができる。硬度向上のためには、これまでプラスチックの表面高硬度化被膜として知られる各種の材料を適用したものを用いることができる。(特公昭50-28092号公報、特公昭50-28446号公報、特公昭50-39449号公報)。さらには、(メタ)アクリル酸とペンタエリスリトールなどから得られるアクリル系架橋物であってもよい。

本発明における有機ケイ素置換基含有化合物での処理にあたっては、処理されるべき反射防止膜の表面は清浄化されていることが好ましく、清浄化に際しては、界面活性剤による汚れ除去、さらには有機溶剤による脱脂、フロンによる蒸気洗

- 14 -

淨などが適用される。また、密着性、耐久性の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段であり、とくに好ましく用いられる方法としては活性化ガス処理、酸、アルカリなどによる薬品処理などが挙げられる。

本発明によって得られる反射防止物品は、通常の反射防止膜より汚れが取れ易い、撥水性を有しているので水滴が落ちやすい、水焼けがしないなどの長所を有し、かつこれらの性能に加えて摩擦に関して耐久性があるということから、眼鏡レンズ、カメラレンズ、双眼鏡用レンズ等の光学用レンズはもとより、各種ディスプレイ、とくにCRT用ディスプレイ、およびその前面板などに好ましく使用される。

[実施例]

以下に、実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

なお実施例中の部数は、重量部を表わす。

実施例1、2、比較例1

(1) コーティング用塗料の作成

- 15 -

塗布し、次いで90℃、4時間加熱乾燥してコーティングレンズを得た。

(3) 反射防止膜の作成

前記(2)によって得られたコーティングレンズの上に無機物質の($ZrO_2/TiO_2/Y_2O_3$)、 Ta_2O_5 、 SiO_2 を真空蒸着法でこの順序にそれぞれ光学的膜厚を $\lambda/4$ (λ は540nm)に設定して、レンズの両面に多層被覆させた。

得られた反射防止プラスチック成形体の反射干渉色はグリーンを呈し、全光線透過率は、98.12%であった。

(4) 有機ケイ素化合物処理

ヘキサメチルジシラザンを底部に入れた容器の中に前記(3)で得た反射防止膜を有するレンズを吊り下げ、ヘキサメチルジシラザンの蒸気に16時間暴露し、有機ケイ素化合物処理を行った(実施例1)。また底部の溶液中に10分間浸漬して、有機ケイ素化合物処理を行った(実施例2)。

(5) 性能評価

得られた光学物品の性能は、下記の方法に従っ

- 17 -

ア-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン128.7部をビーカーに入れ、液温を10℃に保ちながら0.05規定塩酸水溶液18.7部を少しずつ滴下し、加水分解を行った。滴下終了後、この液にア-クロロプロピルトリメトキシシラン69.3部を加え、10℃に冷却しながらさらに、0.01規定塩酸水溶液18.9部を少しずつ滴下し、シランの加水分解物を得た。滴下終了後、この液にメタノール分散シリカゾル(固形分30%)451.6部、ジエチレングリコールジメチルエーテル34.4部、メチルアルコール263.8部、シリコーン系界面活性剤1.5部、アセチルアセトンアルミニウム塩13.5部を加え、充分攪拌混合して塗料を得た。

(2) コーティングレンズの作成

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体(CR-39)からなるレンズを先ずカセイソーダの水溶液に浸漬したのち、良く水洗乾燥し、上記(1)で作成したコーティング用組成物を引き上げ速度10cm/分の条件でレンズ両面に浸漬

- 16 -

て試験を行った。なお、比較例として有機ケイ素化合物処理をしないものについても試験した。結果を第1表に示す。

(イ) 水に対する静止接触角

接触角計(協和界面科学(株)製品、CA-D型)を使用し、室温下で、直径1.5mmの水滴を針先に作り、これをレンズの凸面の最上部に触れさせて、液滴を作った。この時に生ずる液滴と面との角度を測定し、静止接触角とした。

(ロ) 外観

肉眼にて反射干渉色およびその均一性、濁りなどを観察した。

(ハ) 反射防止性

全光線透過率(Ti)を測定し、下式によって片面の表面反射率を求めて反射防止性を評価した。

$$\text{反射防止性(表面反射率)} = (100 - Ti) / 2$$

(ニ) 耐汚染性試験

水道水5mlをレンズ凹面にしたたらせ、室温雰囲気下で48時間放置後、布で拭いた時の水垢が除去できた時を良好とし、除去できなかった時を

- 18 -

不良とした。

(ホ) 耐摩耗性試験

レンズ表面を人工汗液を染みこませた布で500g荷重下で500回擦った後に、前記(イ)の水に対する静止接触角を測定して、摩耗に耐する耐久性試験を行った。

実施例3

(1) コーティング用塗料の作成

γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン75.9部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン25.1部をビーカーに入れ、液温を10℃に保ちながら0.05規定塩酸水溶液16.8部を少しずつ滴下し、加水分解を行った。滴下終了後、この液にメタノール分散シリカゾル(固形分30%)236.8部、メタノール131.4部、シリコン系界面活性剤1.8部、アセチルアセトンアルミニウム塩4.3部を加え充分攪拌混合して塗料を得た。

(2) コーティングレンズの作成

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート

- 19 -

ルジシラザンの蒸気に30分間暴露し、有機ケイ素化合物処理を行った。

(5) 性能評価

得られた光学物品の性能を実施例1と同様の方法で試験した。結果を第1表に示す。

実施例4

実施例1の有機ケイ素化合物処理において、有機ケイ素化合物を $[R_2SiNH]_n$ ($n=3$ が50wt%、 $n=4$ が50wt%、 $R=CH_3$)の構造を有するサイクリックシラザンに代える以外はすべて実施例1と同様にした。結果を第1表に示す。

重合体(CR-39)からなるレンズをまずカセイソーダの水溶液に浸漬したのち、よく水洗乾燥し、上記(1)で作成したコーティング用組成物を引き上げ速度10cm/分の条件でレンズ両面に浸漬塗布し、次いで90℃、4時間加熱乾燥してコーティングレンズを得た。

(3) 反射防止膜の作成

前記(2)によって得られたコーティングレンズの上に無機物質の($ZrO_2/TiO_2/Y_2O_3$)、 Ta_2O_5 、 SiO_2 を真空蒸着法でこの順序にそれぞれ光学的膜厚を $\lambda/4$ (λ は540nm)に設定して、レンズの両面に多層被覆させた。

得られた反射防止プラスチック成形体の反射干渉色はグリーンを呈し、全光線透過率は、98.12%であった。

(4) 有機ケイ素化合物処理

メチルイソブチルケトン50部、ヘキサメチルジシラザン50部からなる液を底部に入れた容器の中に前記(3)で得た反射防止膜を有するレンズを吊り下げ、メチルイソブチルケトン、ヘキサメチ

- 20 -

第1表

| 例No. | 試験結果 | | | | |
|------|------|----|-------|------|------|
| | 接触角 | 外観 | 反射防止性 | 耐汚染性 | 耐摩耗性 |
| 実施例1 | 97 | 良好 | 1.00 | ○ | 90 |
| 実施例2 | 80 | 良好 | 1.00 | ○ | 72 |
| 実施例3 | 95 | 良好 | 1.00 | ○ | 71 |
| 実施例4 | 90 | 良好 | 1.00 | ○ | 85 |
| 比較例1 | 19 | 良好 | 0.94 | X | - |

〔発明の効果〕

本発明により、以下のような効果を有する反射防止物品の製造方法を提供することができる。

(1) 水垢などが付着し、乾燥されても容易に除去することが可能である。

(2) 撥水性があるために、雨滴などが付いても容易に振り落とすことができる。

(3) 摩耗に対する耐久性があり、眼鏡用レンズとしての使用性がよい。

(4) 方法が簡単であるため、短時間で処理可能なことから、店頭などにおいても処理することができる。

特許出願人 東レ株式会社